

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 NPC031PC	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/09420	国際出願日 (日.月.年) 28.12.00	優先日 (日.月.年) 28.12.99
出願人(氏名又は名称) 金澤 等		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 J 7/04, 7/00, D 06 M 14/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 J 7/00-7/18, D 06 M 13/00-15/72, B 32 B 1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	✓ JP, 9-143884, A (ユニチカ株式会社) 3. 6月. 1997 (03. 06. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 5-7, 14, 16, 21, 23, 27
X	✓ JP, 9-12752, A (ダイセル化学工業株式会社) 14. 1月. 1997 (14. 01. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5-8, 14, 21, 23

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 03. 01

国際調査報告の発送日

27.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-70929, A (東レ株式会社) 14. 3月. 1995 (14. 03. 95) 特許請求の範囲、【0026】及び【0044】(ファミリーなし)	1, 5-7, 14, 21, 23, 27
X	✓ J P, 4-136267, A (帝人株式会社) 11. 5月. 1992 (11. 05. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5-7, 14, 21, 23, 27
X	J P, 62-19207, A (三菱レイヨン株式会社) 28. 1月. 1987 (28. 01. 87) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5-8, 14, 17, 21, 23, 24
A	J P, 7-90783, A (金澤等) 4. 4月. 1995 (04. 04. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-27
X A	✓ J P, 4-153231, A (原田俊秀) 26. 5月. 1992 (26. 05. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-27

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 7 月 5 日 (05.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/48065 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08J 7/04, 7/00, D06M 14/00 (74) 代理人: 弁理士 前島 肇(MAEJIMA, Hajime); 〒110-0005 東京都台東区上野7丁目10番8号 図師ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/09420
- (22) 国際出願日: 2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000) (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) 優先権データ: 特願平 11/375055 添付公開書類:
1999 年 12 月 28 日 (28.12.1999) JP — 国際調査報告書
- (71) 出願人 および (72) 発明者: 金澤 等 (KANAZAWA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒960-2156 福島県福島市荒井字原田28 Fukushima (JP). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF MODIFYING POLYMERIC MATERIAL AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 高分子材料の改質方法およびその用途

(57) Abstract: A method of modifying a polymeric material which comprises the steps of activation and treatment with a hydrophilic polymer, or comprises the steps of activation, treatment with a hydrophilic polymer, and monomer grafting in this order, or comprises the step of treatment with a solvent, followed by these steps. Thus, the polymeric material, e. g. , a polyolefin, is improved in hydrophilicity, adhesion, etc. without lowering the practical strength thereof. The polymeric material thus improved in adhesion and other properties can be used in many applications where water absorption and adhesion are required, such as an absorption material, e. g. , a wiping/cleansing material, a water retention material, a material for microorganism culture media, a separator for cells, a synthetic paper, a filter medium, a medical/sanitary/cosmetic supply, a textile product for clothing, and reinforcing fibers for composite materials.

(57) 要約:

高分子材料を、活性化処理する工程および親水性高分子により処理する工程、または活性化処理する工程、親水性高分子により処理する工程および単量体のグラフト化の順序で処理する工程、またはこれらに先立ち溶剤処理する工程を組み合わせてなる工程によって改質することにより、ポリオレフィン等の高分子材料を、その実用強度の低下を伴わずに、親水性、接着性等を向上させた改質方法を提供する。その結果、吸水性や接着性を要する多くの用途、たとえば拭き取り洗浄材などの吸収材料、保水材料、微生物培地用材料、電池用セパレータ、合成紙、濾過材、医療・衛生・化粧用品、衣料用繊維製品、複合材料用補強繊維の接着性向上等により、その使用を可能にする。

WO 01/48065 A1



明細書

高分子材料の改質方法およびその用途

5

技術分野

本発明は、高分子材料の改質方法に関する。特に、高分子材料の強度を低下させずに、吸水性や接着性等を向上させる改質方法に関する。また本発明はかかる改質方法により得られる高分子材料およびその用途に関するものである。

10

背景技術

ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン材料は、軽さ、強さ、耐薬品性等に優れており、フィルム、不織布、自動車部品・電気機器部品などの成形品に広く使用されている。しかし、ポリオレフィン材料はその化学構造に起因して極性が低く、また結晶性が高いために、親水性に乏しく、かつ化学的改質を受け難いという特性がある。これらの材料の親水性や接着性を改善するために、従来からオゾン処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、高圧放電処理、コロナ放電処理等の各種表面活性化処理を施すことが試みられてきた。しかし、これらの表面処理を行っても、水を自重の数倍吸収するほどの吸水性を付与するまでには至らない。

20

このためポリプロピレンなどの高分子材料を改質するため種々の試みがなされてきた。例えば、オゾン酸化処理を施すことによって、メッキ性、塗装性、接着性を改良する方法が検討された（特公平3-103448号公報）。しかし、オゾン処理のみで所望の表面特性を付与しようとする、オゾン処理を過酷にしなければならず被処理物の強度低下が著しくなるため実用に供さなくなってしまうという問題がある。また、オゾン酸化処理のみでは吸水性を十分に付与することはできない。

25

また、ポリオレフィン繊維の不織布にエステル結合を有するビニルモノマーをグラフト重合させた後、このエステル結合を加水分解させて酸基を生成させることで親水性やイオン交換能をもたせる方法も提案されている（特開平11-79

37号公報)。しかしながら、開示されている方法によりポリオレフィン繊維やフィルムにビニルモノマーのグラフト化を行っても親水性を付与するのに十分な量をグラフトさせることは容易ではないという問題がある。またグラフト重合後にさらに加水分解する必要もあり、手間がかかるという問題がある。

- 5 一方、ポリオレフィン繊維からなる不織布を過硫酸塩の存在下に親水性樹脂で処理することにより親水性を付与する方法が提案された（特開平11-67183号公報）。この方法では不織布については実用的レベルまでの親水性を付与することができたが、親水性の耐久力は必ずしも十分とはいえないものであった。また不織布以外のフィルムや成型品を処理した場合には十分な親水性を付与し、あ
- 10 るいは接着剤による接着性を改良することができなかった。例えば、洗剤で加熱洗浄すると、親水性はかなり失われる。

- 不織布をポリビニルアルコールで被覆して親水性を付与する方法も知られている（特開平1-248460号公報）。しかし得られる被覆物は親水性は高いものの、単なる被覆であるため親水性の耐久力が充分ではないという問題がある。また
- 15 例えば電池用セパレータとして用いられた場合、被覆物単独では電池槽中で収縮を起し、電池セパレータ用としては短絡の問題を生じるという欠点がある。

- また本発明者は、先に高分子材料の表面を活性化処理した後、アクリルアミドなどのモノマーをグラフト重合させ、あるいはさらにグラフト化した化合物のアミド基をホフマン転移させることにより、特に染色性を改良した高分子材料の表面改質方法を提案した（特開平8-109228号公報）。この方法を基本として、
- 20 親水性を付与した高分子材料を製造することができるが、この方法では処理する高分子材料の種類に限界があった。

- 本発明の目的は、材料の強度低下を伴わず、かつ耐久性に優れ、吸水性、親水性、接着性等を付与する高分子材料の改質方法を提供することにある。また、本
- 25 発明は、このように改質した材料からなる医療・衛生・化粧用品、すなわち、使い捨てオムツ、生理用品、包帯、ガーゼ、消毒用貼付け布、各種清潔用途・洗顔パック、ナプキン等のための吸水材料、農業・乾燥地緑地化材料等の保水材料、微生物培地材料、合成紙、濾過材、耐アルカリ性および耐酸性に優れた安価で軽量の電池用セパレータ、水溶性インクの吸収性に優れた筆記具の部材、拭き取り

清掃用材料、歯列矯正用ブラケット、医療用機器材料（人工臓器、関節、各種の管状、糸状、板状の成型品）、接着性が改良された高分子材料、高分子材料複合材料等を提供することを目的とする。

5

発明の開示

本発明者は、上述の目的を達成するために種々の高分子材料について吸水性、親水性、接着性などの特性を付与するための改質方法を鋭意検討した結果、溶剤処理、活性化処理、親水性高分子処理および単量体のグラフト化を組み合わせることが有効であることを見いだして本発明を完成するに至った。

10 本発明のうち、発明 1 は、高分子材料を、（１）活性化処理する工程および（２）親水性高分子で処理する工程の順に処理することを特徴とする高分子材料の改質方法に関するものである。

15 発明 2 は、高分子材料を、（１）活性化処理する工程、（２）親水性高分子で処理する工程および（３）単量体のグラフト化工程の順に処理することを特徴とする高分子材料の改質方法に関するものである。

発明 3 は、高分子材料を、（１）溶剤処理工程、（２）活性化処理する工程および（３）親水性高分子で処理する工程の順に処理することを特徴とする高分子材料の改質方法に関するものである。

20 発明 4 は、高分子材料を、（１）溶剤処理工程、（２）活性化処理する工程、（３）親水性高分子で処理する工程および（４）単量体のグラフト化工程の順に処理することを特徴とする高分子材料の改質方法に関するものである。

25 また本発明は、かかる改質方法により得られた改質された高分子材料を使用した吸水材料、保水材料、微生物培地用材料、合成紙、濾過材、電池用セパレータ、筆記具用部材（水性インク使用の各種ペン、フェルトペン、筆ペン、万年筆、ボールペン等に用いられる高分子材料部品）、拭き取り清掃用布、使い捨て医療・衛生・化粧用品（オムツ、生理用品、包帯、ガーゼ、ナプキン、テープ、その他の医療・衛生用品、各種清潔用途・洗顔パック等の化粧用品等）、接着性改良材料、歯列矯正用ブラケット、医療用機器材料（人工臓器、管、糸、板状の成型品）等に関する。

以下に、本発明を詳細に説明する。

(高分子材料)

本発明において用いられる高分子材料とは、合成高分子および天然高分子などの各種高分子の単独材料、混合材料もしくはこれらの改質物、またはこれらの高分子材料と、ガラス、金属、炭素材料等との混合または複合により得られた材料に含まれる高分子材料を意味する。

合成高分子としては、熱可塑性高分子および熱硬化性高分子のいずれも用いることができる。合成法としては各種方法が例示されるが、本発明の高分子材料には、これらのいずれの方法により得られる合成高分子も含まれる。例えば、(1) 付加重合体：オレフィン、オレフィン以外のビニル化合物、ビニリデン化合物およびその他の炭素－炭素二重結合を有する化合物からなる群から選ばれる単量体の単独重合体または共重合体、またはこれらの単独重合体もしくは共重合体の混合物あるいは改質物、(2) 重縮合体：ポリエステル、ポリアミドなど、またはこれらの重合体の混合物あるいは改質物、(3) 付加縮合体：フェノール樹脂（カイノール：商品名、日本カイノール（株）製を含む）、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂など、またはこれらの重合体の混合物あるいは改質物、(4) 重付加生成物：ポリウレタン、ポリ尿素など、またはこれらの重合体の混合物あるいは改質物、(5) 開環重合体：シクロプロパン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ラクトン、ラクタムなどの単独重合体または共重合体、またはこれらの単独重合体もしくは共重合体の混合物あるいは改質物、(6) 環化重合体：ジビニル化合物（例えば：1,4－ペンタジエン）やジイン化合物（例えば：1,6－ヘプタジイン）などの単独重合体または共重合体、またはこれらの単独重合体もしくは共重合体の混合物あるいは改質物、(7) 異性化重合体：例えばエチレンとイソブテンの交互共重合体など、(8) 電解重合体：ピロール、アニリン、アセチレンなどの単独重合体または共重合体、またはこれらの単独重合体もしくは共重合体の混合物あるいは改質物、(9) アルデヒドやケトンのポリマー、(10) ポリエーテルスルホン、(11) ポリペプチド、などが挙げられる。

天然高分子としては、セルロース、タンパク質、多糖類などの単独物または混合物やこれらの改質物などが挙げられる。

本発明においては、特に前記の付加重合体が好ましく用いられる。付加重合体を構成する単量体は特に限定されないが、オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等の任意の α -オレフィンの単独重合体もしくはこれらの2種以上の共重合体、またはこれらの単独重合体および/または共重合体の混合物を適宜使用することができる。

本発明においてオレフィン以外のビニル化合物とは、ビニル基を有する化合物であり、例えば、塩化ビニル、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル、酢酸ビニル、ビニルエーテル類、ビニルカルバゾール、アクリロニトリル等が挙げられる。オレフィン以外のビニリデン化合物とはビニリデン基を含む化合物であり、塩化ビニリデン、ふっ化ビニリデン、イソブチレン等が挙げられる。

オレフィン、ビニル化合物、ビニリデン化合物以外の炭素-炭素二重結合を有する化合物としては、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸、2-ブテン酸、四ふっ化エチレン、三ふっ化塩化エチレン等および二重結合を2個以上含む化合物、例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

好ましい付加重合体は、これらの単量体の単独重合体もしくは2種以上の単量体の共重合体またはこれらの重合体の混合物を適宜使用することができる。特に好ましくは、ポリエチレン、エチレンと他の α -オレフィンの共重合体、ポリプロピレン、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体である。共重合体としてはランダム共重合体、ブロック共重合体を含む。

本発明においては、特に処理の困難といわれるポリオレフィンに親水性等を付与するのに有効であるため、高分子材料としてポリオレフィンが好ましく用いられる。

ポリオレフィン以外的高分子材料としては、オレフィン以外のビニル化合物、ビニリデン化合物およびその他の炭素-炭素二重結合を有する化合物から成る群から選ばれる少なくとも1種の単量体の単独重合体または共重合体、例えば、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリロニトリル共重合体（アクリル系繊維および

それらの成形物、ABS樹脂等)、ブタジエンを含む共重合体(合成ゴム)等、およびポリアミド(ナイロンを始めとする脂肪族ポリアミドおよび芳香族ポリアミドを含む)、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレートや脂肪族および全芳香族ポリエステルを含む)、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリベンゾエート、ポリエーテルスルホン、炭素繊維等の炭素材料、各種合成ゴム、羊毛、絹などが好ましく用いられる。

上記以外的高分子化合物としては、例えば、ポリフェノール(商品名カイノール)、ポリアルキルパラオキシベンゾエート、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリ-p-フェニレンベンゾビスチアゾール、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンズオキサゾール、繊維では木綿、麻その他の植物繊維、羊毛以外の獣毛繊維、アセテート、再生セルロース繊維(レーヨン、キュプラ、ポリノジック等)、ビニロン、ビニルアルコールと塩化ビニルの共重合体の繊維(ポリクラール、商品名:コーデラン等)、カゼイン繊維などを例示することができる。また、これらの高分子材料の複数を混合または複合したものも好ましく使用できる。

本発明において用いられる高分子材料は上記したものに限られず、すべての高分子化合物に適用することができる。

高分子材料は、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、帯電防止剤、安定剤、造核剤、難燃剤、充填剤、発泡剤等および高分子材料に通常添加される各種添加剤を含有しても差し支えない。

本発明において、改質処理を施す高分子材料の成形物の形態には特に制限はない。例えば、繊維、織物、不織布、布、板、フィルム、シート、管、棒、中空容器、箱、発泡体、積層体のいずれの形態でも使用することができる。特に、吸水性改善の観点からは繊維、織物、不織布、布、フィルム、シートなどの成形物は容易に処理できる。特に、濾過材や合成紙用に製造された多孔性のフィルムおよびシートは、耐久性のある有効な親水化処理ができる。また、あらかじめ所定の形状に成形した部材・部品用の成形体に本発明の処理方法を施すことにより、従来使用できなかった高分子材料を使用可能にした。例えば、筆記具用の部材(インクホルダー、筆ペン、フェルトペンやサインペン等の穂先、インクコレクター等)

を、ポリオレフィン、ポリエステルまたはABS樹脂等で製造し、それらを親水化させることによって、水溶性インクとの馴染みが向上して、筆記具の性能を向上させることができる。その他の各種プラスチック製品（ボルト、ナット、チェーン、電気器具の部品、キャップ、カバー等）などについても、本発明によって、

5 親水化させることにより、濡れ性や接着性が向上し、また帯電性が軽減される。

繊維や繊維製品としては、例えば、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリウレタン繊維、ナイロンやアラミドのようなポリアミド繊維、ポリ塩化ビニル繊維、炭素繊維、絹、羊毛等の各種繊維やこれらの織物や不織布などが好ましく使用できる。繊維の形態は単一成分からなる繊維、複数種の繊維

10 の混合物、混紡繊維、複合繊維（芯鞘型、並列型、多芯型、多島海型、放射型等）のいずれであってもよい。

（活性化処理工程）

本発明における高分子材料を活性化処理する工程とは、材料に対して、オゾン処理、紫外線照射処理、放電処理等の各種処理を行い、高分子材料の表面に酸素

15 あるいは窒素などを含む官能基または不飽和結合等を導入する工程である。この工程において、ビニル単量体や他の有機化合物を存在させる必要はない。

活性化処理の程度は特に制限はなく、目的に応じて適宜行うことができる。判断の目安として、処理した高分子材料の赤外線吸収スペクトルの測定が有効である。例えば、導入されたカルボニル基に基づく吸収の吸光度と未変化の結晶部分

20 の構造に基づく吸収の吸光度の比を、ベースライン法により求めて、酸化の程度を知ることができる。

本発明の方法では、例えば上記の測定により、活性化処理前後のカルボニル基の吸収を比較して、これらの生成または増加が確認できる程度、すなわち、酸化がごく微量起こったことが確認される程度で十分であり、また好ましい。例えば、

25 ポリプロピレンの場合には導入されたカルボニル基に基づく 1.710 cm^{-1} 付近の吸光度と未変化の結晶部分メチル基に基づく吸収の 973 cm^{-1} での吸光度の比が0.2以下程度であることが好ましい。

高分子材料を活性化処理するにあたっては、高分子材料の表面を適当な液体で洗浄して不純物を除去しておくことが好ましい。例えば、ポリオレフィン、ポリ

- 塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどはアルコールまたはトルエンで洗浄することが好ましく行われる。アセテート、ナイロン、ポリエステル、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリウレタンなどはアルコールで洗浄するのが好ましい。綿、麻、レーヨン、キュプラなどのセルロース製品は洗剤で洗浄後、アルコールで洗浄するのが好ましい。
- 5

活性化処理の方法としては、オゾン処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、高圧放電処理、コロナ放電処理等の各種処理方法を採用することができる。

(オゾン処理)

- オゾン処理は、高分子材料の表面をオゾン分子と接触させて、酸化反応を主とする改質反応を行うことを目的としている。
- 10

オゾン処理は、高分子材料をオゾンに暴露することによって行われる。暴露方法は、オゾンが存在する雰囲気中に所定時間保持する方法、オゾン気流中に所定時間暴露する方法等適宜の方法で行うことができる。

- オゾンは、空気、酸素ガスまたは酸素添加空気等の酸素含有気体をオゾン発生装置に供給することによって発生させることができる。得られたオゾン含有気体を、材料を保持してある容器、槽等に導入して、オゾン処理を行うことができる。オゾン含有気体中のオゾン濃度、暴露時間、暴露温度の諸条件は、高分子材料の種類、形状および表面改質の目的に応じて適宜定めることができる。通常は、0.1～200 mg/Lの濃度のオゾンにより、温度10～80℃、時間1分～10
- 15
- 20
- 時間で処理することができる。例えば、ポリプロピレンやポリ塩化ビニル繊維の場合は、オゾン濃度10～40 g/m³で、室温下、10～30分程度の処理が適当である。また、フィルム形状の場合は、オゾン濃度10～80 g/m³程度で、室温下、20分～3時間程度の処理が適当である。空気を用いた場合の発生オゾン濃度は、酸素を用いた場合の約50%程度となる。

- オゾン処理により高分子材料の表面には酸化を主とする反応によって、ヒドロペルオキシ基 (-O-OH) などが導入され、その一部は水酸基やカルボニル基等の官能基に変化すると推定される。
- 25

(プラズマ処理)

プラズマ処理は、高分子材料をアルゴン、ネオン、ヘリウム、窒素、二酸化窒

素、酸素あるいは空気等を含む容器内におき、グロー放電により生ずるプラズマにさらし、材料の表面に酸素、窒素などを含む官能基を導入することを目的とする。アルゴンやネオンなどの不活性ガスが低圧で存在する場合、高分子材料表面は発生したプラズマの攻撃を受け、その表面にラジカルが発生すると考えられる。

- 5 その後、空気に晒されることにより、ラジカルは酸素と結合して、高分子材料表面には、カルボン酸基やカルボニル基、アミノ基などが導入され则认为られる。なお、微量の窒素、二酸化炭素、酸素または空気中でのプラズマ処理によって、直接、官能基が導入され则认为られる。

- 10 プラズマ発生 of 放電形式は、(1) 直流放電および低周波放電、(2) ラジオ波放電、(3) マイクロ波放電等に分類される。

(紫外線照射処理)

- 15 紫外線照射処理は、空気中で高分子材料の表面に紫外線を照射する方法である。紫外線を照射する光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等を用いることができる。照射前に紫外線吸収性溶剤で高分子材料の表面を処理してもよい。紫外線の波長は適宜選択できるが、材料の劣化を少なくするためには、360nm付近またはそれ以下が好ましい。高分子材料に紫外線が照射されると、成形物の表面領域の二重結合等の化学構造に紫外線が吸収され、吸収されたエネルギーにより化学結合が切断され、生成したラジカルに空気中の酸素が結合し、中間に過酸化物構造を経由するなどして、カルボニル基、カルボキシル基等を生成すると考えられる。
- 20

(高圧放電処理)

- 25 高圧放電処理は、トンネル状 of 処理装置内に処理される高分子材料を移動させるためのベルトコンベアーを設置し、高分子材料を移動させながら、処理装置の内側の壁面に多数付けられた電極間に数十万ボルトの高電圧を加え、空気中で放電させて処理する方法である。放電によって空気中の酸素と被処理物の表面が活性化され、高分子材料の表面に酸素が取り込まれ、極性基が生成すると考えられる。

(コロナ放電処理)

コロナ放電処理は、接地された金属ロールとそれに数mmの間隔で置かれたナ

イフ状電極との間に数千ボルトの高電圧をかけてコロナ放電を発生させ、この放電中の電極－ロール間を被処理高分子材料を通過させる方法である。この方法はフィルムまたは薄葉物の処理に適している。

5 オゾン処理以外の方法は、材料に放射することによって表面を活性化するものであり、放射が当たらない影になる部分については工夫を要する。従って、不織布のような繊維集合体や、材料の形態によって影になる部分が存在する材料の全体を処理するにはオゾン処理が好ましい。また、オゾン処理は設備費等の面からも安価であり好適である。

10 オゾン処理等により活性化処理が施された高分子材料は、次いで親水性高分子による処理が行われる。さらに、発明3および4では、単量体によるグラフト工程の処理を行う。

(溶剤処理工程)

活性化処理をさらに効果的に行う必要がある場合は、活性化処理の前に「溶剤処理」を行うことが好ましい。

15 溶剤処理とは、高分子または高分子を含む材料を、その高分子に対する溶解性の低い溶剤に、溶解しない程度の条件で浸漬することである。高分子を室温～60℃程度の温度で1分～60分程度、溶剤に浸漬して、高分子が変形せずに、溶剤を表面のみに、その重量の0.2～10%程度吸収した状態とする。溶剤につけた後、材料の表面のみを素早く乾燥させることによって実現できる。高分子が
20 不織布や繊維の場合は、必ずしも行わなくても良いが、フィルムや板のように表面積の少ない形状物、あるいは酸化防止剤その他の添加剤を多く含むような材料である場合は効果的である。ポリプロピレンの場合は、室温～50℃の溶剤処理用液体（トルエン、キシレン、デカリン、テトラリン、シクロヘキサン等）に1～30分間浸漬してから、表面を乾かして終了する。なお、すぐに次の活性化処
25 理を行うことが好ましい。ポリエチレンの溶剤処理用液体はデカリン、テトラリン、キシレン、 α -クロルナフタレン等が有効である。その他、各高分子には、その高分子を溶かさないように溶剤と温度を組み合わせで行う。

例えば、繊維の太さが直径5～10 μ m程度の円形のポリオレフィン不織布の場合、室温のトルエンに2分間浸漬して、絞り、遠心脱水機にかけてトルエンを

振り切り、扇風機の風を当てて、表面のトルエンが見掛け上蒸発した状態になったら終了する。ポリオレフィンのフィルム、板および成型品の場合は、50℃の溶剤処理用液体に10～30分間程度浸漬してから、上述の程度に絞り、乾燥させる。これらの場合の重量増加は1から5%程度である。

5 (親水性高分子)

本発明において親水性高分子とは、水溶性高分子または易水溶性ではないが親水性を有する高分子を意味する。具体例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリ α -ヒドロキシビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリ α -ヒドロキシアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール、ばれいしょデンプン、とうもろこしデンプン、小麦デンプン等のデンプン、グルコマンナン、絹フィブロイン、絹セリシン、寒天、ゼラチン、卵白たんぱく質およびアルギン酸ナトリウム等が挙げられる。またこれらのスルホン化物も使用できる。

15 (親水性高分子による処理工程)

活性化処理された高分子材料に親水性高分子を処理するに際しては、触媒もしくは開始剤（以下総称して「開始剤」という。後記の単量体のグラフト化工程においても同じ意味で使用する。）の存在下に処理を行うことも好ましく行われる。

開始剤としては、過酸化物（過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-*t*-ブチルヒドロペルオキシドなど）、硝酸二セリウムアンモニウム(IV)、過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなど）、酸化還元系開始剤（酸化剤：過硫酸塩、過酸化水素、ヒドロペルオキシドなどと無機還元剤：銅塩、鉄塩、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなど、または有機還元剤：アルコール、アミン、シュウ酸などとの組み合わせ、および酸化剤：過酸化水素などと無機還元剤：銅塩、鉄塩、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなど、または有機還元剤：過酸化ジアルキル、過酸化ジアシルなどと還元剤：第三アミン、ナフテン酸塩、メルカプタン、有機金属化合物（トリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素など）との組み合わせ）、その他の公知のラジカル重合開始剤などが挙げられる。

親水性高分子による処理工程においては、親水性高分子は溶液状態で使用するのが好ましい。水溶性高分子であれば水溶液として使用できる。水溶性に乏しい場合は適当な溶媒に溶解して使用する。以下に水溶性高分子を使用する場合について説明する。

- 5 開始剤の非存在下に水溶性高分子による処理を行う場合には、活性化処理を施された高分子材料を親水性高分子の水溶液中に入れ処理を行う。

- 開始剤の存在下に水溶性高分子による処理を行う場合には、先ず水溶性高分子の水溶液をつくり、水溶性の開始剤の場合は、これに必要量を溶解する。水不溶性の開始剤の場合は、アルコールやアセトンなどのような水と混合する有機溶剤に溶解してから水溶性高分子の水溶液に加える。次に開始剤を加えた水溶性高分子の溶液に活性化処理を施した高分子材料を入れて処理を行う。処理容器内は窒素置換しておくことが望ましい。しかし簡易的には、窒素置換しておかなくても実用可能な処理はできる。
- 10

- 水溶性高分子と開始剤による処理の温度は特に制限はなく、通常10～80℃、好ましくは60～90℃が適当である。親水性の耐久力を良好にするため高い温度で長時間（例えば12時間程度）処理することも行われる。
- 15

- 親水性高分子処理により付着した親水性高分子の量が、通常の分析で検出できないごく微量であっても親水性改良効果が生じるのが本発明の特徴である。なお、被処理物とその表面積の比率は被処理物の種類により相違するので、例えば重量増加率は処理対象により大幅に異なる。高分子材料の成形体は表面積の比率が小さいので、ごく微量で1質量%よりはるかに小さい値で効果を奏し、フィルム材料などではそれよりも値が大きく、不織布のように表面積の比率が大きいものであっても約5質量%程度までの範囲で優れた効果を奏する。但し、本発明はこの数値に限定されるものではない。
- 20

- 25 (単量体グラフト処理工程)

本発明においてグラフト化する単量体は、グラフト可能なものであれば制限はないが少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する化合物、たとえばビニル化合物または類似の化合物が好ましい。単量体のうち、親水性単量体が好ましい。

親水性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、2-ブテン

酸、エチレンスルホン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体またはこれらの群から選ばれる少なくとも1種の単量体との混合物が好ましい。本発明において、耐薬品性と吸水性の点からは、アクリル酸またはメタクリル酸の使用が特に好ましい。

グラフト化により付着したグラフトポリマーの量が、極めて少量であっても改質効果が認められるのが本発明の特徴である。なお、グラフト化による重量増加は、やはり前記と同様に、高分子材料の成形体では、ごく微量で1質量%よりはるかに小さい値で効果を奏し、フィルム材料などではそれよりも値が大きく、不織布の場合でも約5質量%程度までの範囲で優れた効果を奏する。但し、本発明はこの数値に限定されるものではない。

さらに、親水性単量体よりも親水性の乏しい単量体である、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン等のビニルモノマー等も使用できる。親水性単量体のみを用いることが好ましいが、親水性単量体と親水性の乏しい単量体との混合物を用いることによって、グラフト化率が増大して、グラフトポリマー中に含まれる親水性単量体部分が材料の親水性を付与することができる場合がある。

単量体のグラフト化は開始剤の存在下に加熱するか、または紫外線照射を行うことが好ましい。開始剤は「親水性高分子による処理工程」で使用するものと同じものから選択して使用することができる。アクリル酸をモノマーとして用いる場合は、硝酸二セリウムアンモニウム(IV)や過硫酸カリウム等の水溶性の重合開始剤が好ましく用いられるが、過酸化ベンゾイルやN,N-アゾビスイソブチロニトリル等の非水溶性開始剤は、メタノールやアセトンに溶解して、水と混合して用いることができる。紫外線照射の場合には、触媒として、これらの重合開始剤の他に、ベンゾフェノンや過酸化水素などの光増感剤を加えても良い。

単量体のグラフト化は、次のように行われる。

まず、水溶性の開始剤の場合は水に必要量を溶解する。水不溶性の開始剤の場合は、アルコールやアセトンなどのような水と混合する有機溶剤に溶解してから、

開始剤が析出しないように水と混合する。水と有機溶剤との混合の割合は、特に制限はないが、例えば、水とアセトンでは、体積比で水 2 : アセトン 3、水とメタノールでは水 1 : メタノール 1 が好ましい。開始剤溶液に、活性化処理と親水性高分子処理を施された材料（高分子を含む材料）、または溶剤処理、活性化処理と親水性高分子処理を施された材料の何れかを入れ、単量体を加える。処理容器内は窒素置換しておくことが望ましい。しかし簡易的には窒素置換しなくても実用可能な処理はできる。次に、熱重合させる場合は、この反応混合物を適宜の温度で適宜の時間加熱する。たとえば、80℃において30分～6時間加熱する。高分子材料が溶液に沈まない場合は、適当なガラス板、ガラス容器などを材料の上に乗せることによって、液中に沈めることが好ましい。または、光重合させる場合は、この反応混合物をパイレックスガラス製の容器に入れて、30℃で、30分～6時間、紫外線照射を行うことが好ましい。紫外線ランプは特に限定しない。例えば、高圧水銀灯（東芝(株)製、商品名：H400P）を用いることができる。波長は360nm付近の紫外線をフィルターでとり出してもよいが、全波長光を照射してもよい。光源と反応物の距離は10～30cmが好ましい。処理材料が溶液に沈まない場合は、適当なガラス板、ガラス容器などを材料の上に乗せることによって、液中に沈めることが好ましい。

反応終了後、反応混合物を取出し、処理材料を適宜の温度で、水洗および洗剤洗浄を行い、水でよくすすぎ乾燥する。反応物のおおよその割合は、処理高分子材料40～80g、開始剤0.10g～1.0g、溶剤（多くは水）400ml～800mlが挙げられる。

親水性単量体を含む単量体の例としては、アクリル酸8容とメタクリル酸メチル2容の混合物を用いることができる。また、酢酸ビニルやスチレンを用いる場合は、それぞれ、グラフト化後に、加水分解またはスルホン化を行って、親水化を促進させることもできる。

（用途）

本発明の方法で改質された高分子材料は、親水性、吸水性、保水性、接着性、耐薬品性などが大幅に改善され、その特性を活かして、各種用途に適用することが可能となる。また接着性にも優れているため、一般的な接着剤、例えば、でん

ぶん、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、エポキシ樹脂系、ポリシアノアクリレート等によって、紙、木材、金属等に接着し得る。接着性を必要とする各種材料に適用できる。さらに本発明の改質方法は、特に改質が困難と言われるポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンを始めとする多くの高分子材料

5 に適用できる。ポリオレフィンの不織布、あるいはポリオレフィンと他の高分子からなる混合不織布については、自重の7～10倍程度の吸水性を与えることが可能であり、さらに接着性、耐アルカリ性、耐酸性、耐酸化性に優れる。

以下に各用途について説明するが、本発明の用途は以下に限定されるものではない。

10 (1) 電池用セパレータ：

本発明の方法で改質された高分子材料、特にポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンの不織布、あるいはポリオレフィンと他の高分子からなる混合不織布については、吸水性、接着性、耐アルカリ性、耐酸性、耐酸化性に優れており、自重の7～10倍程度の吸水性を与えることが可能であり、かつ各種の電

15 解液吸収性も良好であるため、電池用セパレータとしても最適な材料である。

(アルカリ電池セパレータ)

アルカリ電池は、充放電特性、過充電過放電特性に優れ、長寿命で繰り返し使用できるため、小型軽量化の著しいエレクトロニクス機器に広く使用されており、さらに高容量化が求められている。このようなアルカリ電池の特性は、その電池

20 セパレータの特性にも大きく依存している。アルカリ電池用セパレータには、電解液（アルカリ性水溶液）との親和性がよく、吸液速度、保液性が優れていること、充放電の繰り返しに耐えることができる耐アルカリ性および耐酸化性を有していること、短絡を防ぐための電氣的絶縁性を有すること、電解液を含んだ状態で低い電気抵抗を示すこと、電池内部で発生した気体、イオンの透過を妨げるこ

25 とがない十分な通気・透過性を有すること、電池の小型化にも対応できるように薄膜であること、厚さが均一であること、機械的強度に優れること等の性能が要求されている。上記要求を満たす電池用セパレータとしては、耐アルカリ性、耐酸化性に優れる親水化処理ポリオレフィンの不織布が一般に好ましく使用される。

(鉛蓄電池用セパレータ)

以下、鉛蓄電池に使用した場合の説明をする。

鉛蓄電池は、充放電特性、過充電過放電特性に優れ、長寿命で繰り返し使用できるため、自動車や工作機械等に広く使用されており、さらに高容量化が求められている。このような鉛蓄電池の特性は、その電池セパレータの特性にも大きく依存している。鉛蓄電池セパレータには、電解液（約40%の硫酸水溶液）との親和性がよく、吸液速度、保液性が優れていること、充放電の繰り返しの耐えることができる耐酸性および耐酸化性を有していること、短絡を防ぐための電氣的絶縁性を有すること、電解液を含んだ状態で低い電気抵抗を示すこと、電池内部で発生した気体およびイオンの透過を妨げることがない充分な通気・透過性を有すること、電池の軽量化および小型化にも対応できるように軽量であること、厚さが均一であること、機械的強度に優れること等の性能が要求されている。

現在、鉛蓄電池セパレータにはガラス繊維素材からなる不織布が多く使われている。また、ガラス繊維とセルロース繊維を樹脂でまとめたセパレータ（特開昭59-73842号公報）や、無機物質粉体とガラス繊維に30%程度の耐酸性合成繊維を混合して樹脂バインダーで固化して得たセパレータ（特開平8-130001号公報、特開平11-260335号公報）がある。これらは重量が大きく、高価格であり、樹脂を用いたものは樹脂とガラス繊維の剥離の問題がある。一方、安価で軽量で機械的強度に優れるポリオレフィン繊維不織布について親水化処理を行った鉛蓄電池セパレータが開発されている。合成パルプ（ポリオレフィン繊維の不織布）に界面活性剤を含浸させたもの（特開平5-86562号公報）は、使用中に界面活性剤が溶け出して、電解液吸収性が低下する欠点がある。ポリオレフィン系合成パルプにポリエチレングリコールジアクリレートと親水性のビニルモノマーを付着重合せしめて得た酸電池用セパレータ（特開昭62-268900号公報）がある。過硫酸アンモニウムを触媒とする他、重合の方法は任意でよいとされているが、述べられている方法によってポリオレフィンに別のポリマーを結合させることは実質的に困難である。ポリオレフィン系合成パルプにモノマーが重合してできた樹脂が含浸して固化したものと考えられる。この場合、鉛蓄電池内の電解液中では、繰り返し充放電によって、ポリオレフィン繊維と樹脂との剥離がおり、セパレータの長寿命は期待できない。

そこで、本発明は、これまでの問題点を改善した鉛蓄電池セパレータとして、電解液吸収性、耐酸性、耐酸化性等に優れ、安価で、軽量で機械的強度に優れ、真に化学的結合で親水化されているために、電解液中で、その性能が失われないような改質ポリオレフィンの合成パルプまたは不織布を目指した。

5 (電池セパレータ用不織布)

以下に本発明における電池セパレータ用の不織布について説明する。

素材のウェブには、ポリオレフィン系樹脂を主構成材料としてスパンボンド、メルトブロー、スパンレース、カード、シンタリング、ニードルパンチ、クロス
10 レイヤー、ランダムウェーバー、エアーフォーミングまたはエアーレイなどの各種乾式法や湿式抄紙法で製造されている不織布、または縦糸と横糸を織って作製される織布などが使用できるが、特に限定するものではない。さらにそれらを積層または貼合わせたタイプのものでも良い。

湿式抄紙法は、同一装置で、繊維径の異なる繊維や複数種類の繊維を任意の割合で混合できる利点がある。即ち、繊維の形態も、ステープル状、パルプ状等と
15 選択の幅は広く、使用可能な繊維径も、 $7\mu\text{m}$ 以下の極細繊維から太い繊維まで使用可能で、他の方法に比べて極めて良好な地合のウェブが得られる。一方、スパンボンド法、メルトブロー法は、繊維径の細い不織布を作成することができるため、正極と負極の間の短絡防止の上で有利である。特に緻密さを高めて、繊維径が $0.1\sim 15\mu\text{m}$ のポリオレフィン系樹脂からなる繊維が好ましく、スパン
20 ボンド不織布にメルトブロー不織布を積層または張り合わせた構造が好ましい。

アルカリ電池用セパレータとしての目付及び厚さは、目的に応じて、不織布を形成した際の繊維径、保液性、地合（微少短絡防止性）の関係から決められる。アルカリ電池用セパレータとしては、薄い方が電解液に対して濡れ易く、電池を小型化できる利点があるが、薄すぎると強度上の問題があり短絡し易くなる。また、厚すぎたり、高密度であると、電解液に浸漬するのに時間がかかり、スムーズな充放電反応に支障をきたす。更に、不織布を形成した際の繊維径が細いと、突刺強度が上がり、微少短絡を防ぐことができるとともに、保液性が上がり、サイクル寿命を向上できるが、充電時に正極より発生する酸素ガスの透過性が悪くなり、過充電時の電池内圧が上昇し、急速充電時の特性が悪くなるというデメリット

25

ットがある。

このようなことから、本発明のアルカリ電池用セパレータとしては、孔径1～200 μm 、空孔率30～80容量%、厚さ20～500 μm 、繊維径1～100 μm 、目付5～100 g/m^2 の不織布が好適に用いられる。これにより電解液に対して濡れ易く、電解液保持特性が大きく、充電時に正極より発生する酸素ガスの透過性に優れ、かつ、高強度なアルカリ電池用セパレータとなる。

また、鉛蓄電池用のセパレータは、適当な厚みをもち、強度と保液性に優れる必要がある。そのためには、孔径1～200 μm 、空孔率30～80容量%、厚さ500～1200 μm 、繊維径1～100 μm 、目付100～300 g/m^2 の不織布が好適に用いられる。

本発明のセパレータ用途の対象となる電池としては、一次電池の例として、アルカリ性電解液を使うアルカリマンガン乾電池、水銀電池、酸化銀電池、空気電池、塩化銀電池、リチウム電池、酸性電解液を使用するマンガン乾電池などが挙げられる。

二次電池としては、アルカリ性電解液を使用するアルカリ蓄電池（エジソン電池）、ニッケル・カドミウム電池（ユングナー電池）、ニッケル・水素電池、銀・亜鉛電池、銀・カドミウム電池、ニッケル・亜鉛電池、ニッケル・鉄電池、また酸性電解液を使用する鉛蓄電池などが挙げられる。本発明のセパレータは、これまで紙製のセパレータを用いてきた電池について、紙の代用とすることができる。

20 (2) 拭き取り清掃用材料：

現在、主として、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維および合成繊維の複合繊維をベースに、親水性を持たせるためにレーヨン混紡させた上で、界面活性剤を含む水溶液を含浸させたものが、家庭用の使い捨て清掃用材料またはワイパーとして市販されている。この使い捨て清掃用材料を、本発明の改質された吸水性高分子材料の繊維で製造すると、軽量かつ高強度で、吸水性および界面活性剤吸収性に優れるため、使用耐久性を増した製品が得られる。使用後、数回は、水洗することにより再利用が可能となる。

(3) 吸水材料：

本発明により製造された吸水性を有する高分子材料を意味する。

(4) 保水材料：

本発明により製造された親水化ポリオレフィン不織布は、植物に給水させるための保水材料として有用である。このための保水材料としての材料形状は、織布、不織布、または布の形状を有しない繊維、裁断された繊維状廃棄物でもよい。構成繊維の径は10～500 μ m程度が使いやすい。

(5) 医療・衛生・化粧用品および器材：

例えば、オムツ、生理用品、包帯、ガーゼ、衛生ナプキン、消毒用貼付け布・テープ、各種清潔用途・洗顔パック・パッド等の化粧用品等が挙げられる。さらに本発明により改質された高分子材料は人体組織との親和性に優れているので各種医療用器材として利用できる。例えば人工血管、人工臓器、人工関節、管状、糸状、板状の高分子材料部品、カテーテル、排液器具、体液吸収材料、コンタクトレンズ、ゴーグルレンズ、合成繊維製包帯、点滴器具等が挙げられる。

使い捨てオムツまたは生理用品は、パルプ、デンプン、アクリル酸ポリマーなどを原料とした吸水性素材を内部に含み、外側は、尿、水分および血液等を透過しないように、撥水性のあるポリオレフィン不織布で覆い、内側は親水化したポリオレフィン不織布で覆われている。身体から出された水分は内側の親水化された不織布を透過して、内部の吸水性素材に吸収される。水分に強く、破れにくい材料として、親水化ポリオレフィン不織布は、最も望ましい素材である。しかし、内側に用いられる親水化不織布の親水化は、水で容易に落ちる界面活性剤や水溶性の処理剤を含浸させているだけである。そのために、親水性に耐久性がなく、水で容易に流されてしまう。また、皮膚に対する界面活性剤の影響も心配される。そこで、安価で容易で、かつ、耐久性のある親水化技術が望まれるのである。本発明の親水化技術により得られる吸水・保水性ポリオレフィン材料は、使い捨てオムツまたは生理用品の内側用の布として最適材料となる。また本発明によって高吸水性化した高分子材料は使い捨てオムツまたは生理用品の内部の吸水性材料にも用いられる。軽量かつ高強度で、安全性もあり、繰返し用途に耐えうるようになる。また本発明により得られる親水性または吸水性材料は、軽量かつ高強度で、洗剤、薬品、接着剤等を含浸させることができるため、ガーゼ、拭き取り用繊維製品、貼付け消毒用布・テープ、その他の化粧用品素材に適している。使い

捨ての医療・衛生・化粧用品として用いる場合、その材料形状は、織布または不織布が好ましく、目付および厚さは適宜選定すればよい。ただし、織布または不織布の構成繊維の径は1～500 μ m程度が使いやすい。

(6) 衣料、ベッド、布団などの内部材料：

- 5 本発明により得られる親水性または吸水性高分子材料は、軽量かつ高強度であり、吸水性をコントロールして、衣料用の繊維製品、ベッド、布団などの内部材料に適している。

(7) 濾過材：

- 10 ポリオレフィン、ポリスルホン、ポリエステル等の疎水性素材製の多孔性フィルムからなる濾過材は、紙製の濾過材と比べると、高強度であるが、親水性に乏しいために、水溶液の濾過には不適當である。現在、界面活性剤や水溶性高分子を塗布して、対応しているが、これらの親水化部分は濾過中に溶出して、耐久性に欠ける。このような疎水性材料からなる濾過材に、本発明の親水化処理を施すことによって、耐久性のある、吸水性の濾過材が得られる。

- 15 (8) 微生物培地用材料：

本発明により得られる吸水性材料は、吸水性、強度、微生物繁殖性に優れ、微生物培地用材料として好適である。微生物培地用材料の形状は、織布、不織布、または布の形状を有しない繊維、裁断された繊維状廃棄物でもよい。構成繊維の径は10～500 μ m程度が使いやすい。

- 20 (9) 筆記具用部材：

- 25 各種水性インク仕様のボールペン、フェルトペン、筆ペン、万年筆等の筆記具の多くは、プラスチック製部材を含む。水溶性インクとの馴染みをよくするために、現在、プラズマまたはコロナ処理を施したABS樹脂やポリエステル、ナイロン製の部品が主に用いられている。これらを、親水化処理したポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン製部品を用いることによって、従来の部品の代替品となり、かつ、軽量、安全性などの長所が加わる。本発明により、従来不可能であった撥水性のプラスチックを用いて、水溶性インクの吸収性や保持性を改良したプラスチック製の筆記具部材、例えば、インクタンク、インクコレクター、筆ペン穂先、インク含浸用ポリエステル中綿やポリウレタン性スポンジ等を

製造することができる。

(10) 歯列矯正用ブラケット：

本発明による処理法により、高分子材料の接着性を改良できる。接着性を必要とする各種材料、複合材料および繊維強化プラスチックに配合する強化繊維に利用
5 できるため、プラスチック製の歯列矯正用ブラケットと歯の接着性を改善できる。

(11) 高分子材料複合材料：

複合材料および繊維強化プラスチックに配合する強化繊維の接着性を向上させて、強度の優れた高分子材料複合材料に利用できる。

10 (12) 合成紙：

ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンやポリエステル等の高分子材料からなる合成紙は気泡や充填剤を加えて白度を与え、紙の代替品として使用される。本発明による表面の親水化を行い、接着性や印刷性を向上させることができる。

15 (13) 接着性が改良された材料：

上記、歯列矯正用ブラケットや複合材料用強化繊維の接着性の改良の他に、各種高分子フィルムや成形品の接着性を改良して、同種または異なる材料との接着性を向上できる。

(14) 親水性フィルムの他用途：

20 本発明により、ポリオレフィンやポリエステル等の高分子フィルムに高親水性を付与できる。例えば、吸水性ポリエステルフィルムは、接着性に優れ、水に濡れやすいため、ガラスや鏡に貼り付けることによって防曇効果が得られる。

発明を実施するための最良の形態

25 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定して解釈されるものではない。

用いた材料、試薬類、および試験・評価方法を以下に示す。

(A) 高分子材料：

(1) ポリプロピレン不織布 1：目付 40 g/m²、厚さ 0.30 mm（厚さ測

定器：(株)尾崎製作所 モデル H使用、以下同様。)、織度 2 d のスパンボンド不織布。エンボス加工あり。実施例 1、2、3、8 および 9 で使用した。

(2) ポリプロピレン不織布 2：目付 22 g/m²、厚さ 0.18 mm、織度 2 d のスパンボンド不織布。エンボス加工あり。実施例 7 で使用した。

5 (3) ポリプロピレン不織布 3：湿式抄紙法による。目付 45 g/m²、厚さ 0.31 mm、織度 2 d。実施例 4、5、6 および比較例 1、2 で使用した。

(4) ポリエステル不織布：ポリエチレンテレフタレート製。目付 15 g/m²、厚さ 0.15 mm、織度 2 d。実施例 11 で使用した。

10 (5) ポリエチレンフィルム：目付 15 g/m²、厚さ 0.05 mm。実施例 13 で使用した。

(6) ポリプロピレン平織布：たて糸 98 本/インチ、よこ糸 74 本/インチ、フィラメント織度 3.3 d、厚さ 0.12 mm。実施例 12 および比較例 3 で使用した。

15 (7) ポリプロピレンフィルム：目付 18 g/m²、厚さ 0.05 mm。実施例 14、15、16、17、22 および比較例 5、6 で使用した。

(8) ポリプロピレン/ポリエチレン複合繊維不織布：ポリプロピレン繊維とポリエチレン繊維との複合繊維不織布。目付 20 g/m²、厚さ 0.12 mm、織度 2 d。実施例 10 で使用した。

20 (9) 綿平織布：糸使い(たて糸、よこ糸 40/1)、厚さ 0.27 mm。比較例 4 で使用した。

(10) ポリプロピレン不織布 4：湿式抄紙法による。目付 151 g/m²、厚さ 1.00 mm、織度 2 d。実施例 23 で使用した。

(11) ポリプロピレン不織布 5：スパンボンド法による。目付 50 g/m²、厚さ 150 μm、織度 1 d、繊維長=連続フィラメント。実施例 29 で使用した。

25 (12) ポリエチレン/ポリエステル芯鞘型複合繊維不織布：ポリエステルの芯、ポリエチレンを鞘とする芯鞘型繊維不織布。ポリエステルの混合比率=50 体積%。熱融着法による。目付 27 g/m²、厚さ 30 μm、織度 3 d、平均繊維長=5.1 cm。実施例 31 で使用した。

(13) ポリプロピレン不織布 6：スパンボンド不織布。目付 20 g/m²、厚

さ0.21mm、織度2d。特に、医療・衛生資材として製造され、使い捨てオムツや衛生・生理用品、医療用品、ナプキン、化粧用品の不織布等として最適である。実施例32で使用した。

(14) 多孔性ポリエチレンフィルム：濾過材（フィルター）用途。超高分子量（平均分子量500万以上）、ポリエチレン製で目付30g/m²、厚さ0.060mm、平均孔径1.0μmの孔が開いている。実施例24で使用した。

(15) ポリプロピレン合成紙：微細な多数の気泡を含む白色のフィルム状成形物、目付92g/m²、厚さ0.13mm。実施例25で使用した。

(16) ポリエステルフィルム：ポリエチレンテレフタレート製フィルム。目付72g/m²、厚さ0.06mm。実施例30で使用した。

(17) 炭素繊維：ポリアクリロニトリル繊維を原料とする。太さ＝平均直径1.4μmの連続フィラメント。実施例26で使用した。

(18) 羊毛織布：目付188g/m²、厚さ0.5mm。実施例27で使用した。

(19) 筆記具用部材：ポリプロピレン製インクコレクター：外径6～8mm、内径2～4mm、質量0.61g、長さ28mm。ポリプロピレン製インクタンク：外径10mm、内径2～8mm、質量2.2g、長さ87mm。いずれも実施例28で使用した。

(20) ガラス繊維電池用セパレータ：厚さ1.0mm、目付342g/m²、密度0.20g/cm³、繊維径10μm、繊維長4～8cm、空間率93%、吸水率780%。比較例7で使用した。

(21) 歯列矯正用ブラケット：サイズ2.23×3.0×3.8mm、質量約31mg、アルミニウム金具で補強されたポリプロピレン成形物。実施例33で使用した。

(B) 親水性高分子：

(1) ポリビニルアルコール（PVA）：和光純薬（株）製、製品番号160-11485（重合度=1500～1800）：実施例1、3、4、10、11、12、13、15、17、22、23、24、25、26、27、29、30、31、32、比較例1および6で使用した。

(2) カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC): 和光純薬 (株) 製、製品番号 039-01355、実施例 5、6、16、28、33 および比較例 2 で使用した。

5 (3) デンプン: ばれいしょデンプン (和光純薬 (株) 製、製品番号 191-03985)、実施例 7 で使用した。

(4) 寒天: 寒天粉末 (和光純薬 (株) 製、細菌培地用、製品番号 010-08725)、実施例 8 で使用した。

10 (5) 絹セリシン水溶液: 家蚕繭を 5% 炭酸ナトリウムで煮沸洗浄して得られた混合物から絹フィブロインを除いた溶液に希塩酸を加えて中和し、得られた溶液を蒸留水で透析してから約 1/2 体積まで風乾した。こうして約 0.9 質量%の絹セリシン水溶液が得られた。実施例 2 で使用した。

15 (6) 絹フィブロイン水溶液: 家蚕繭を 5% 炭酸ナトリウムで煮沸洗浄して得られたフィブロイン繊維を塩化カルシウムまたは塩化リチウムの飽和溶液に加熱溶解した。得られた溶液を濾過後、蒸留水で透析してから約 1/5 体積まで風乾した。こうして約 20 質量%の絹フィブロイン水溶液が得られた。実施例 9 で使用した。

(7) ゼラチン: 和光純薬 (株) 製、製品番号 077-03155 を使用した。実施例 14 で使用した。

(C) 試薬:

20 (1) 硝酸二セリウムアンモニウム (IV) (CAN): 実施例 1、8、9、16、22、23、24、25、30 および 31 で使用した。

(2) 過硫酸カリウム (KPS): 実施例 2、3、6、7、10、11、12、13、14、15、17、22、23、24、25、26、27、28、30、31、32、33 および比較例 1、2、6 で使用した。

25 (3) 2,2'-アゾビスイソピチロニトリル (AIBN): 和光純薬 (株) 製、製品番号 019-04932。実施例 28、29 で使用した。

(4) メタノール: 和光純薬 (株) 製、製品番号 136-09475。

(5) トルエン: 和光純薬 (株) 製、製品番号 204-01866。

(D) オゾン処理:

試験片を容積 2 L の硬質ガラス製容器（ガスの導入口と出口付き）に入れ、オゾン発生機（日本オゾン社製、ON-1-2 型）より、オゾン発生量 1 g/h、濃度 20 g/m³ のオゾンを含む酸素を 800 ml/分の流量で 20～120 分間吹き込んだ。次に、オゾンを含まない酸素を 10 分間吹き込んだ。オゾンの濃度はヨウ素滴定により求めた。酸化の程度は処理試験片について赤外線吸収スペクトルを測定して、1710 cm⁻¹ の吸光度と 973 cm⁻¹ の吸光度の比より判断した。

（E）プラズマ処理：

プラズマ処理装置（ヤマト PR500）の反応槽内の電極間に試験片（布、フィルムなど）を置いた。反応槽内の圧力が 0.27 Pa になるまで減圧した後、アルゴンガスと酸素ガスの混合物（体積比 1：1）を圧力 5.6 Pa になるまで導入した。供給電力を 40 W から 100 W の間の値として、発振周波数 13.56 MHz で、主に 30 秒から 3 分間グロー放電した。放電後、ガス導入を中止して、圧力を常圧に戻してから、処理試験片をとりだした。処理の程度は、フィルムに対する水の接触角の低下により判断した。

（F）吸水性試験 1：

水を入れたビーカーに試験片を入れて、ガラス棒で約 3 分間攪拌する。次に、試験片を取り出し、水滴が落ちなくなるまでつるしておく（約 3 分間）。吸水した試験片の質量から乾燥試験片の質量を引いて増加質量（吸水量）を求め、乾燥試験布の質量に対する百分率を吸水率（％）とした。

$$\text{吸水率（％）} = (\text{吸水量} / \text{乾燥時の試験片質量}) \times 100$$

（G）吸水性試験 2：

水を入れたビーカーに試験片を入れて、超音波洗浄器（出力 10 W）に 10 分間かけて試験片を濡らす。濡れた試験片を広げて、水滴が落ちなくなるまでつるす（約 3 分間）。吸水性試験 1 と同様に、吸水した試験片の質量から乾燥試験片の質量を引いて吸水量を求め、乾燥試験布の質量に対する百分率を吸水率（％）とした。

（H）耐洗濯性試験 1：

試験片を弱アルカリ性の脂肪酸ナトリウム石鹼（商品名：ライオン（株）製ラ

イオン粉石鹼) 0.1 質量%水溶液に、浴比 1 : 250 で入れ、攪拌しながら 5 分間の煮沸洗浄を行った。この洗浄工程を数回繰り返し、その都度の吸水性を調べた。

(I) 耐洗濯性試験 2 :

- 5 試験片を中性洗剤(商品名「アクロン」:ライオン(株)製) 0.4 質量%水溶液にて、浴比 1 : 250 にて 5 分間煮沸洗浄した。この洗浄工程を数回繰り返し、その都度の吸水性を調べた。

(J) 引張強度試験 :

- 10 試験片を 15 mm (幅) × 70 mm (長さ) の長方形に切り、両端から 1 cm の部分を引張試験機(今田製作所社製 SV55-0-20M)のクランプに固定し、つかみ間隔を 1 cm として、引張速度 20 mm/分 で引っ張った。縦目と横目の各方向について測定した。各実施例においては縦目方向と横目方向とも同程度の変化を示したため、表 3 には縦目方向の相対引張強度(未処理材料の強度を 1 とする。)のみを示した。

- 15 (K) 接着強度試験 :

- 試験片を 30 mm (長さ:縦目方向) × 5 mm (幅) の大きさに切り、一端の 5 mm × 5 mm の部分に接着剤 0.1 g をつけ、ベニヤ板(厚さ 2 mm、サイズ 20 mm × 10 mm)につけて、ポリエチレンフィルムにはさんで 500 g の分銅を 12 時間のせておく。ベニヤ板の接着していない部分 10 mm とフィルムの接着していない一端 10 mm を引張試験機(今田製作所社製、SV55-0-20M)のクランプにはさみ、引張速度 30 mm/分 で引っ張り、接着部分の剥離強度を求める。同様に行った未処理のポリプロピレンフィルムの接着強度を 1.0 として相対値を求めた。

- 25 用いた接着剤は、ポリシアノアクリレート系(アロンアルファ:東亜合成(株)製)と酢酸ビニル樹脂エマルジョン系(木工用ボンド:コニシ(株)製)である。

(L) 電解液保液率 :

試験片(サイズ 5 cm × 5 cm)の乾燥質量を W1 とする。試験片を 30 質量%の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、5 分後に引き上げ、濡れた試験片を広げて 3 分間つるす。水滴が落ちなくなってから質量(W2)を測定する。次式より、ア

ルカリ水溶液の吸収率 (%) を求める。

$$\text{電解液保液率 (\%)} = 100 \times (W2 - W1) / W1$$

(M) 高温条件下での耐アルカリ性：

試験片 (サイズ 5 cm × 5 cm) の乾燥質量を W1 とする。試験片を 60℃ で
5 30 質量% の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、96 時間後に引き上げる。濡れた
試験片を広げて 3 分間つるす。水滴が落ちなくなってから質量 (W2) を測定す
る。その後、水洗し、真空乾燥して質量 (W3) を測定する。次式より、電解液
保持率 (%) および質量減少率 (%) を求める。

$$\text{電解液保持率 (\%)} = 100 \times (W2 - W1) / W1$$

10
$$\text{質量減少率 (\%)} = 100 \times (W1 - W3) / W1$$

(N) 自己放電試験：

改質された不織布をコインサイズ密閉型ニッケル水素電池 (公称容量 500 m
A H) に組み込み、3 個作成した。特性が安定した後、0.1 C (クーロン) の電
源で、120% 充電し、4 サイクル充放電した後、45℃、2 週間後のそれぞれ
15 の残存容量 (%) の平均を求めた。表 3 に値を示した。

(O) 水の接触角の測定：

接触角測定装置 (協和界面科学 (株) 製 CA-X) を用いた。20℃ において、
注射器から直径 1 mm 程度の水滴を試験片の表面に滴下したものを、ビデオカメ
ラで拡大した像のサイズから計算によって求めた。

20 (実施例 1)

発明 1 の方法によるポリプロピレン不織布の親水化 (ポリビニルアルコール使
用)：

ポリプロピレン不織布 1 の 0.3 g (サイズ 50 mm × 50 mm) を 20 分間、
オゾン処理した。オゾン処理繊維の赤外線吸収スペクトルを測定して、ベースラ
イン法により求めた 1710 cm^{-1} の吸光度と 973 cm^{-1} の吸光度の比は 0.
25 08 であった。次に、オゾン処理したポリプロピレン不織布を容器に入れ、水 1
00 ml、ポリビニルアルコール 1 g、硝酸二セリウムアンモニウム (IV) 10
mg、メタノール 15 ml を加え、50℃ で 2 時間処理した。処理後、水洗し、
さらに耐洗濯性試験 1 にて洗浄後、乾燥した。表 1 に耐洗濯性試験 1 の回数と処

理布の吸水性試験 1 による吸水率を示す。親水性の低下は緩やかであった。

(実施例 2)

発明 1 の方法によるポリプロピレン不織布の親水化（絹セリシン使用）：

5 ポリプロピレン不織布 1 の 0.3 g を 30 分間オゾン処理した。次に、オゾン
処理したポリプロピレン不織布を容器に入れ、水 100 ml、過硫酸カリウム 1
0 mg、メタノール 3 ml、絹セリシン水溶液 5 ml を加え、80℃で 2 時間処
理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 2 で洗浄した。親水化処理による試
10 料の質量の増減は 0.1 mg の精度では測定できなかった。耐洗濯性は絹セリシ
ンがタンパク質であるために、中性洗剤を用いる耐洗濯性試験 2 によって検討し
た。表 1 に耐洗濯性試験 2 の回数と処理布の吸水率を示した。親水性の大幅な低
下はなく、室温下で中性洗剤にて洗う限り実用的な吸水性は保持されることが分
かった。なお吸水率は吸水性試験 2 によって求めた。

(実施例 3)

15 発明 1 の方法によるポリプロピレン不織布の親水化（ポリビニルアルコール使
用）：

ポリプロピレン不織布 1 の 0.3 g を 30 分間オゾン処理した。次に、オゾン
処理したポリプロピレン不織布を容器に入れ、水 100 ml、過硫酸カリウム 3
0 mg、ポリビニルアルコール 0.3 g、メタノール 3 ml を加え、80℃で 2
時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯試験 1 を行った。吸水性試験 1 に
20 よる吸水率は 800～1100%であった。親水化処理による試料の質量の増減
は 0.1 mg の精度では測定できなかった。結果を表 1 に示す。6 回の耐洗濯性
試験 1 の後でも吸水性試験 1 による吸水率 810%以上を保った。

(実施例 4)

25 発明 1 の方法によるポリプロピレン不織布の親水化（ポリビニルアルコール使
用）：

30 分間オゾン処理したポリプロピレン不織布 3 の 0.3 g を容器に入れ、水
100 ml、ポリビニルアルコール 0.3 g およびメタノール 3 ml を加え、8
0℃で 2 時間処理した。処理後、水洗し、耐洗濯性試験 1 による 3 回の洗濯後に
吸水率 650%であった。結果を表 1 に示す。

(比較例 1)

過硫酸カリウムとポリビニルアルコールによるポリプロピレン不織布の親水化：

オゾン処理無しで、ポリプロピレン不織布 3 の 0.3 g を容器に入れ、水 100 ml、過硫酸カリウム 30 mg、ポリビニルアルコール 0.3 g、メタノール 3 ml を加え、80℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 1 を行った。吸水性試験 1 による吸水率は 760% であった。6 回の耐洗濯性試験 1 によって、吸水率は 260% に低下した。表 1 に結果を示す。親水化処理により試料の質量は 4% 増加した。このように活性化処理を行わない場合は、煮沸洗濯の工程の繰り返しにより吸水性の低下が著しいことがわかった。

(実施例 5)

発明 1 の方法によるポリプロピレン不織布の親水化（カルボキシメチルセルロース使用および開始剤不使用）：

ポリプロピレン不織布 3 の 0.3 g を 30 分のオゾン処理後、反応容器に入れ、水 100 ml、カルボキシメチルセルロース 0.3 g、メタノール 3 ml を加え、80℃で2時間処理した。処理後、水洗し、3 回の耐洗濯性試験後の吸水性試験 1 による吸水率は 580% であった。表 1 に結果を示す。

(実施例 6)

発明 1 の方法によるポリプロピレン不織布の親水化（カルボキシメチルセルロース使用）：

30 分間オゾン処理したポリプロピレン不織布 3 の 1.0 g を容器に入れ、水 200 ml、カルボキシメチルセルロース 0.5 g、メタノール 3 ml、過硫酸カリウム 50 mg を加え、80℃で1時間処理した。処理後、水洗し、3 回の耐洗濯性試験後の吸水性試験 1 による吸水率は 773% であった。表 1 に結果を示す。

(比較例 2) 活性化処理無しのポリプロピレン不織布の親水化処理：

活性化処理をしないポリプロピレン不織布 3 の 1.0 g を容器に入れ、水 200 ml、カルボキシメチルセルロース 0.5 g、過硫酸カリウム 50 mg、メタノール 3 ml を加え、75℃で1時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯

性試験 1 を行った。吸水性試験 1 による吸水率は 630% であった。表 1 に結果を示す。3 回の耐洗濯試験 1 の後に、吸水率は 250% と低下した。

(実施例 7)

発明 1 の方法によるポリプロピレン不織布の親水化（デンプン使用の場合）：

- 5 30 分間オゾン処理したポリプロピレン不織布 2 の 1.0 g を容器に入れ、水 100 ml、ばれいしょデンプン 1.0 g を加え加熱して溶解後、過硫酸カリウム 50 mg、メタノール 3 ml を加え、60℃ で 1 時間処理した。処理後、水洗した。吸水性試験 1 による吸水率は 600% であった。3 回の耐洗濯試験 1 の後に吸水率 530% を示した。結果を表 1 に示す。

10 (実施例 8)

発明 1 の方法によるポリプロピレン不織布の親水化（寒天粉末使用の場合）：

- 供給電力 60 V で 30 秒間のプラズマ処理をしたポリプロピレン不織布 1 の 1.0 g を容器に入れ、水 100 ml、寒天粉末 1.0 g を加え加熱して溶解後、硝酸二セリウムアンモニウム (IV) 60 mg、メタノール 3 ml を加え、60℃ で
15 1 時間放置した。処理後、水洗した。吸水率（吸水性試験 1 による）は 595% となった。処理布は、2 回の耐洗濯試験 1 の後に吸水率 410% を示した。結果を表 1 に示す。

(実施例 9)

- 20 発明 1 の方法によるポリプロピレン不織布の親水化（絹フィブロイン水溶液使用）：

- 30 分間オゾン処理したポリプロピレン不織布 1 の 0.5 g を容器に入れ、水 100 ml、硝酸二セリウムアンモニウム (IV) 60 mg、メタノール 3 ml、絹フィブロイン水溶液（濃度 20 質量%）3 ml を加え、60℃ で 2 時間放置した。処理後、水洗し、さらに、中性洗剤による耐洗濯性試験 2 による 2 回洗濯後
25 の吸水率は 510% を示した。結果を表 1 に示す。親水化処理による試料の質量の増減は、0.1 mg の精度では測定できなかった。

(実施例 10)

発明 1 の方法によるポリプロピレン／ポリエチレン複合繊維不織布の親水化（ポリビニルアルコール使用）：

30分間オゾン処理したポリプロピレン／ポリエチレン複合繊維不織布1.0gを容器に入れ、水100ml、ポリビニルアルコール1.0g、過硫酸カリウム60mg、メタノール3mlを加え、600℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験1を行った。吸水率(吸水試験1による)は1000%
5 となった。親水化処理による試料の質量の増減は0.1mgの精度では測定できなかった。処理布は5回の耐洗濯性試験1の後に吸水率850%となった。結果を表1に示す。

(実施例11)

10 発明1の方法によるポリエチレンテレフタレート不織布の親水化(ポリビニルアルコール使用):

ポリエチレンテレフタレート不織布0.8gを30分間オゾン処理し、過硫酸カリウム40mg、水100ml、ポリビニルアルコール0.5g、メタノール5mlを加えて、反応容器を窒素雰囲気にして、温度70℃で2時間処理した。処理後、水洗した後、吸水性試験1による吸水率は1200%であった。処理布
15 は5回の耐洗濯性試験1の後に吸水率860%となった。親水化処理による試料の質量増加は0.5%であった。結果を表1に示す。

20

25

【表 1】

処理不織布の吸水率の耐洗濯性

実施例	耐洗濯性試験の回数					
	1	2	3	4	5	6
実施例 1	1060	950	820	800	780	780
実施例 2	650	620	615	610		
実施例 3	1080	930	830	820	810	810
実施例 4	820	730	650			650
実施例 5	679	640	580			
実施例 6	790	773	773			
実施例 7	600		530			
実施例 8	595	410				
実施例 9	640	510				
実施例 10	1000				850	
実施例 11	1200				860	
比較例 1	760	460	330	320	300	260
比較例 2	630	350	250			

単位：％

5 (実施例 12)

発明 1 の方法によるポリプロピレン平織布の親水化（ポリビニルアルコール使用）：

30 分間オゾン処理したポリプロピレン平織布 1.88 g を容器に入れ、水 200 ml、ポリビニルアルコール 1.61 g、過硫酸カリウム 60 mg、メタノール 10 ml を加え、80℃で 2 時間処理した。処理後、水洗し、吸水率（吸水性試験 1 による）は 93.0％であった。親水化処理による試料の質量の増減は 0.1 mg の精度では測定できなかった。処理布は 2 回の耐洗濯性試験 1 の後に吸水率 81.2％となった。

(比較例 3)

未処理のポリプロピレン平織布の吸水性試験 1 による吸水率は 30 % であった。

(比較例 4)

綿平織布の吸水性試験 1 による吸水率は 108 % であった。

5 (実施例 1 3)

発明 1 の方法によるポリエチレンフィルムの親水化 (ポリビニルアルコール使用) :

10 ポリエチレンフィルムをメタノールでよく洗浄した。次いで、オゾン処理を 60 分間行った。オゾン処理したポリエチレンフィルム 0.5 g を容器に入れ、水 100 ml、過硫酸カリウム 40 mg、ポリビニルアルコール 0.2 g、メタノール 3 ml を加え、70 °C で 2 時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 1 による洗浄を 1 回行った。吸水率 (吸水性試験 1 による) は 80 % であった。また親水化処理による試料の質量増加は 0.2 % であった。

(実施例 1 4)

15 発明 1 の方法によるポリプロピレンフィルムの親水化 (ゼラチン使用) :

20 ポリプロピレンフィルム 0.3 g をメタノールでよく洗浄した。次いで、オゾン処理を 90 分間行った。オゾン処理したフィルムを容器に入れ、水 100 ml、メタノール 3 ml、過硫酸カリウム 40 mg、ゼラチン 0.2 g を加え、80 °C で 2 時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 1 による洗浄を 1 回行った。吸水率 (吸水性試験 1 による) は 85 % であった。また親水化処理による試料の質量増加は 0.3 % であった。

(実施例 1 5)

発明 1 の方法によるポリプロピレンフィルムの親水化 (ポリビニルアルコール使用) :

25 ポリプロピレンフィルム 0.3 g をメタノールでよく洗浄した。次いで、供給電力 60 V でプラズマ処理を 1 分間行った。プラズマ処理したフィルムを容器に入れ、水 100 ml、メタノール 3 ml、過硫酸カリウム 40 mg、ポリビニルアルコール 0.2 g を加え、80 °C で 2 時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験 1 を 1 回行った。吸水率 (吸水性試験 1 による) は 75 % であった。

また親水化処理による試料の質量増加は0.2%であった。

(実施例16)

発明1の方法によるポリプロピレンフィルムの親水化（カルボキシメチルセルロース使用）：

- 5 ポリプロピレンフィルム0.3gをメタノールでよく洗浄した。次いで、オゾン処理を90分間行った。オゾン処理したフィルムを容器に入れ、水100ml、メタノール3ml、硝酸二セリウムアンモニウム（IV）40mg、カルボキシメチルセルロース0.2gを加え、80℃で2時間処理した。処理後、水洗し、さらに耐洗濯性試験1を1回行った。吸水率（吸水性試験1による）は57%であった。
- 10 また親水化処理による試料の質量増加は0.2%であった。

(接着性試験)

- 実施例14、15、16の各種処理フィルムおよび未処理のポリプロピレンフィルムについて、吸水性試験1による吸水率および接着性試験により測定した接着強度を表2に示す。未処理のポリプロピレンフィルムのシアノアクリレート接着剤および酢酸ビニル系接着剤についての接着強度をそれぞれ1.0として、各種フィルムについての接着強度は相対強度で示した。親水化処理によって接着強度が増すことがわかった。
- 15

また水の接触角は未処理ポリプロピレンフィルムでは116°（以下同様。）、実施例15では49.7°であり、親水性の向上が確認された。

20

【表2】

実施例	吸水率 (%)	相対接着強度	
		シアノアクリレート	酢酸ビニル系
実施例14	85	1.75	1.52
実施例15	75	2.40	1.85
実施例16	57	1.68	1.55
未処理	14	1.00	1.00

(比較例 5)

オゾン処理によるポリプロピレンフィルムの処理：

- 5 ポリプロピレンフィルム 0.3 g をメタノールでよく洗浄した。次いで、オゾン処理を 30 分間行った。吸水率（吸水性試験 1 による）は 12 %（未処理ポリプロピレンフィルムでは 2.5 %、以下同様。）であった。水の接触角は 99.3° であった。また親水化処理による試料の質量増加は 0.1 % であった。

(実施例 17)

発明 3 の方法によるポリプロピレンフィルムの親水化処理：

- 10 ポリプロピレンフィルム 0.4 g をメタノールでよく洗浄した。次に、50℃ のトルエン（浴比 1 : 10）に 1 分間つけた。次いで、オゾン処理を 30 分間行った。オゾン処理したフィルムを容器に入れ、水 100 ml、過硫酸カリウム 40 mg、ポリビニルアルコール 0.2 g、メタノール 3 ml を加え、80℃ で 2 時間処理した。処理後、水洗し、さらに 1 回の耐洗濯性試験 1 の後の吸水率（吸
15 水性試験 1 による）は 52 % であった。水の接触角は 83° であった。また親水化処理による試料の質量増加は 0.2 % であった。

(比較例 6)

活性化処理無しでのポリプロピレンフィルムの処理：

- 20 ポリプロピレンフィルム 0.4 g をメタノールでよく洗浄した。次に、50℃ のトルエン（浴比 1 : 10）に 1 分間つけた。次いで、フィルムを容器に入れ、水 100 ml、過硫酸カリウム 20 mg、ポリビニルアルコール 0.2 g、メタノール 3 ml を加え、80℃ で 2 時間放置した。処理後、水洗し、さらに 1 回の耐洗濯性試験 1 の後の吸水率（吸水性試験 1 による）は 17 % であった。水の接触角は 86° であった。また親水化処理による試料の質量増加は 0.2 % であった。
25 た。

このように、オゾン処理を行わなかった場合に比べ、実施例 17 に示すようにオゾン処理を行った本発明の方法で処理して得られるポリプロピレンフィルムは親水性がはるかに増加することがわかった。

(実施例 18)

アルカリ電池用セパレータ：

アルカリ電池用セパレータ用途に適するためには、親水化した材料が、電解液保液率、耐アルカリ性、充放電性に優れていることが必要である。実施例 1、3、4、6 および比較例 1 で得られた材料について、これらの測定値を表 3 に示す。

5

【表 3】

実施例	6回の耐洗濯性試験の後の吸水率 (%)	処理後の相対引張強度(処理前を1とする)	電解液保液率 (%)	耐アルカリ性(質量減少率) (%)	自己放電後の容量 (%)
実施例 1	7 8 0	0 . 8 7	7 5 0	0 . 1	8 5
実施例 3	8 1 0	0 . 8 5	7 6 0	0 . 1	8 5
実施例 4	6 8 0	0 . 9 2	4 8 0	0 . 2	8 2
実施例 6	7 5 0	0 . 7 9	5 4 0	0 . 0	9 0
比較例 1	2 6 0	0 . 9 1	2 6 0	3 . 0	6 5

表 3 より明らかなように、オゾン処理と開始剤（硝酸二セリウムアンモニウム（IV）または過硫酸塩）の存在下でポリビニルアルコールまたはカルボキシメチルセルロースで処理したポリプロピレン不織布（実施例 1、3 及び 6）は耐アルカリ性及び親水性の持続性が優れ、アルカリ電池用セパレータとして適していることがわかる。また開始剤の非存在下でオゾン処理とポリビニルアルコールで処理したポリオレフィン不織布（実施例 4）についても耐アルカリ性及び親水化持続性が優れており、アルカリ電池用セパレータとして適していることが分かる。一方、オゾン処理なしで開始剤とポリビニルアルコールで処理したポリプロピレン不織布（比較例 1）は、実施例 1、3、4、6 に比べると、吸水率の耐洗濯性及び電解液保持率が低下し、また自己放電試験後の容量低下が大きかった。

（実施例 1 9）

20 微生物培地の用途：

実施例 1 ～ 8 と同様に改質処理された不織布をそれぞれ各 2 枚ずつ 2 c m × 2 c m に切り、直径 8 c m、深さ 2 c m のシャーレに重ならないように並べた。

1 質量%肉エキス、1 質量%ポリペプトン、0 . 5 質量%塩化ナトリウム、1 .

5 質量%寒天を含む水溶液からなるブイヨン寒天溶液 100 ml をつくり、電子レンジで寒天を融解させた後、このブイヨン寒天溶液 50 ml を前記不織布にしみ込ませた後、室温に戻した。こうして得られたブイヨン寒天溶液をしみ込ませた不織布（培地不織布とする）を 120℃、15 分間オートクレーブ滅菌した試験管

5 に入れた。この試験管を立てた状態で 37℃で一晩保温し、翌日、無菌状態を確認した後、培養する微生物株（大腸菌 K-12 株、サルモネラタイヒムリウム LT-2 株、枯草菌 マールブルグ 株など）を植株し、これを恒温器で 30～37℃で一晩静置培養した。植株した各種菌の生育状態を顕微鏡で観察したところ各種菌は順調に生育していた。

10 （実施例 20）

拭き取り清掃用材料：

発明 1 による実施例 10 および 11 と同様にして得られた改質処理不織布をサイズ 30 cm×30 cm に切り、吸水させた後、サイズ 1.2 m×1.4 m の木製テーブルを 1 分間拭き掃除し、水洗乾燥した。この操作を 10 回繰り返した後、

15 吸水率を測定したところいずれもの不織布の吸水率は低下していなかった。また使用後の引張り強度の低下は 20% 程度であった。

（実施例 21）

植物用保水材：

実施例 3 に基づいて製造した不織布を土の入った植木鉢に乗せて、水をかけた。

20 不織布 100 g あたり 1200 g が吸水された。これをポリエチレンフィルムでかるく覆ったものは給水が 1 週間必要なかった。

（実施例 22）

発明 2 の方法によるポリプロピレンフィルムの処理：

ポリプロピレンフィルム 0.4 g をメタノールでよく洗浄して、乾燥後、オゾン

25 ン処理を 90 分間行った。次いで、処理フィルムを容器に入れ、メタノール 3 ml、水 100 ml、過硫酸カリウム 20 mg、ポリビニルアルコール 0.2 g、を加え、80℃で 2 時間処理した。処理後、60℃の水で 5 分間洗浄した。次に、この処理フィルムを容器に入れ、硝酸二セリウムアンモニウム（IV）10 mg、アクリル酸 0.2 ml を加え、80℃で 2 時間処理した。処理フィルムの吸水率

(吸水性試験 1 による) は 17% であった。水の接触角は 86° であった。また親水化処理による試料の質量増加は 0.2% であった。

(実施例 23)

5 発明 2 の方法によるポリプロピレン不織布の処理および鉛蓄電池セパレータ用途:

ポリプロピレン不織布 4 の 63.9 g (サイズ 77 mm (幅) × 5.5 mm (長さ) × 1 mm (厚さ)) を 45 分間、オゾン処理した。

次に、オゾン処理したポリプロピレン不織布を円筒状の反応容器に入れ、メタノール 40 ml、水 500 ml、ポリビニルアルコール 10 g、過硫酸カリウム 10 400 mg を加え、80℃ で 1 時間処理した。処理後、沸騰水で 3 分間洗浄した。次に、処理不織布を円筒状の反応容器に入れ、水 500 ml、硝酸二セリウムアンモニウム (IV) 400 mg、アクリル酸 20 ml を加えて、80℃ で 2 時間反応させた。得られた処理布は、脂肪酸ナトリウム石鹼溶液 (濃度 0.1 質量%、水浴比 1/20) で 60℃ で洗浄して、十分に水洗後、乾燥させた。グラフト率は 2% であった。処理布の吸水性試験 1 による電解液保液率 (40 質量% の硫酸保液率) は 650%、引張強度は、未処理物を 1.0 とすると 0.94 であった。

耐アルカリ性試験: 70℃ の水酸化カリウム水溶液 (30 質量%) に、処理布を 1 週間浸漬後、十分に水洗して乾燥後、電解液保液率 (40 質量% の硫酸保液率) は 650% であった。相対引張強度は 0.94 であった。

20 耐硫酸試験: 70℃ の硫酸水溶液 (40 質量%) に、処理布を 1 週間浸漬後、十分に水洗して乾燥後、電解液保液率 (この硫酸の保液率) は 660% であった。相対引張強度は 0.94 であった。

25 耐酸化剤試験: 30℃ の過酸化水素水溶液 (20 質量%) に、処理布を 1 週間浸漬後、十分に水洗して乾燥後、電解液保液率は 600% であった。相対引張強度は 0.94 であった。

電氣的性能試験: 製造された親水化ポリプロピレン不織布および密閉型鉛電池用途セパレータとして最も多く利用されているガラス繊維セパレータ (比較例 7) を組み込んだ密閉型鉛蓄電池を試作した。密閉型鉛電池は、電圧 4 V、容量 3.8 Ah であった。放電試験は、放電電流 1.3 A で終止電圧が 2.8 V になるまで

の時間を求めた。充放電を繰り返す試験を行い、電気的性能を測定した結果を表4に示す。

これらの結果、本発明による親水化ポリオレフィン不織布を用いた鉛蓄電池は、従来のものよりも電解液保液性に優れ、かつ、長寿命、軽量であり、従来のものよりも格段に安価に製造ができる。

(比較例7)

ガラス繊維セパレータ：

電池特性の比較のために、密閉型鉛電池用途セパレータとして最も多く利用されているガラス繊維セパレータを用いた。これには、界面活性剤が含有されている。電解液保液率560%であった。それぞれのセパレータを組込んだ電池について測定した結果を表4に示す。

【表4】

項目	実施例23	比較例7
素材	親水化ポリプロピレン不織布	耐酸性ガラス繊維
電気抵抗 ($\Omega \text{ dm}^3 / \text{枚}$)	0.0003	0.0040
充放電30回後の放電時間(秒)	750	700
充放電100回後の放電時間(秒)	640	500
自己放電試験後の電圧(V)	4.0	3.7
初期吸水速度 (cm/分)	5.0	4.0
6カ月後の吸水速度 (cm/分)	5.0	3.5
初期電解液保液率 (%)	650	560
6カ月後の電解液保液率 (%)	650	480

これらの結果、本発明による親水化ポリオレフィン不織布を用いた鉛蓄電池は、従来のガラス繊維セパレータよりも保液性に優れ、かつ、長寿命、軽量であり、従来のものよりも格段に安価に製造ができる。

(実施例 2 4)

- 5 発明 4 の方法による多孔性ポリエチレンフィルムの親水化及びフィルター用途：

A 4 サイズの多孔性ポリエチレンフィルム 1 枚をメタノールで洗浄し、乾燥させた。次に、50℃のトルエン 100 ml に 5 分間つけ、トルエンを拭き取ってから、オゾン処理を 60 分間行った。オゾン処理したフィルムを容器に入れ、水
10 400 ml、過硫酸カリウム 100 mg、ポリビニルアルコール 5 g、メタノール 10 ml を加え、80℃で 2 時間処理した。処理後、60℃の洗剤液で 3 回洗浄した（1 回、500 ml の水を使用）。

次に、処理フィルムを容器に入れ、水 400 ml、硝酸二セリウムアンモニウム (IV) 100 mg、アクリル酸 5 ml を加えて、窒素雰囲気として、80℃で
15 2 時間放置した。処理フィルムは、60℃の洗剤水溶液で洗浄し、よく水洗した。乾燥後、吸水率（吸水性試験 1 による）は 200 %（未処理多孔性ポリエチレンフィルムは 5 %）であった。水の接触角は、吸水性のため、測定不可能であった（未処理多孔性ポリエチレンフィルムは 120°）。また親水化処理による試料の質量増加は 2 %であった。この親水化多孔性ポリエチレンフィルムは、耐アル
20 カリ性と耐酸性があり、水溶液中の成分を、ろ過するのに有効であった。

(実施例 2 5)

発明 4 の方法によるポリプロピレン製合成紙の親水化：

ポリプロピレン合成紙について、実施例 2 4 と同様の処理を行い、親水性を付与できた。処理合成紙は、水溶性インクでの筆記が可能となり、水溶性の糊料（デ
25 ンプン、CMC、PVA 糊など）で、紙を接着できた。

(実施例 2 6)

発明 1 の方法による炭素繊維の親水化と複合材料用途：

炭素繊維 6.0 g を、アルコールで洗浄し、30 分のオゾン処理をした。次に、ポリビニルアルコール水溶液 100 ml（PVA を 2 g 含む）につけ、過硫酸カ

リウム 100 mg を加え、80℃で2時間処理した。処理後、60℃の洗剤水溶液で3回洗浄した（濃度0.1質量%、浴比1:1000）。乾燥後、吸水率は200%（未処理は120%）と上昇した。処理繊維を水に浮かべると、3秒で沈んだが、未処理炭素繊維は1時間でも沈まなかった。処理炭素繊維を、エポキシ樹脂接着剤と混合して、乾燥して、5 mm×5 mm×100 mmの棒を作った。比較のために、親水化未処理の炭素繊維を混合したエポキシ樹脂棒を作った。親水化炭素繊維強化エポキシ樹脂棒の引張強度は、親水化未処理の炭素繊維を混合したエポキシ樹脂棒の5倍の引張強度を示した。

（実施例27）

10 発明1の方法による羊毛繊維の親水化：

羊毛繊維（織布）1.02 g を、メタノールで洗浄し、60分のオゾン処理をした。次に、ポリビニルアルコール水溶液15 ml（PVAを0.375 g含む）につけ、過硫酸カリウム50 mg を加え、80℃で2時間処理した。処理後、60℃の洗剤水溶液で2回洗浄した（濃度0.1質量%、浴比1:1000）。乾燥後、吸水率は380%と上昇した。未処理羊毛織布は99.0%であった。未処理羊毛織布に水滴を乗せて、傾斜させると、水滴はしみ込まずに、転がり落ちるのに対して、処理羊毛織布は、30秒以内に水滴を吸収した。

（実施例28）

発明4の方法によるポリプロピレン製筆記具用部材の親水化：

20 ポリプロピレン製インクコレクターとインクタンク各5本について、40℃のトルエンに5分間つけて溶剤処理を行った。次に、オゾン処理を1時間行った。次に、処理試料を過硫酸カリウム50 mg、水200 mL、カルボキシメチルセルロース0.1 gの混合溶液につけ、80℃で2時間処理した。次に、試料を水60 mL、メタノール60 mL、アクリル酸0.7 mL、AIBN 50 mgの混合溶液と共にバイレックスガラス製反応容器に入れて、フタをしてから、400ワットの高圧水銀灯（東芝H400Pランプ）の紫外線を20 cmの距離から、30℃で、2時間照射した。反応液から、インクコレクター及びタンクを取出し、60℃の石鹼溶液で、10分間洗浄後（濃度0.1質量%、浴比1:500）、水洗し、乾燥して、親水化部品が得られた。この親水化部品を水につけると、容

易に水に濡れ、またタンク内部にインクを入れると、よくインクに濡れてこぼれにくくなった。一方、未処理部品は、水につけても、水を吸収せず、また水性インクを内部に入れても、インクはその壁面をぬらすことがなかった。

(実施例 29)

5 発明 4 の方法によるポリプロピレン不織布の親水化：

ポリプロピレン不織布 5 の 0.5 g を、メタノールで洗浄後、乾燥してから、50℃のトルエン 100 ml に 5 分間つけ、トルエンを拭き取ってから、45 分間のオゾン処理をした。オゾン処理した不織布を容器に入れ、水 100 ml、AIBN 10 mg、ポリビニルアルコール 0.5 g、メタノール 5 ml を加え、80℃で 1 時間処理した。処理後、60℃の洗剤液で 1 回洗浄した（濃度 0.1 質量%、浴比 1：1000）。

次に、パイレックスガラス管にメタノール 30 ml、AIBN 10 mg、水 30 ml、アクリル酸 0.3 ml の順に溶かして作られた溶液に、処理材料を入れて、400ワットの高圧水銀灯（東芝 H400P ランプ）を 20 cm の距離から、30℃で、90 分間照射した。処理後、材料は 60℃の洗剤水溶液にて、10 分間洗浄、水洗し、乾燥させた。得られた材料の吸水率は 200%、吸水速度は 5.2 cm/分（未処理はそれぞれ、20%、0 cm/分）。得られた材料は、吸水性の耐久性があり、耐アルカリ性、耐酸性、耐酸化性に優れており、電離セパレータの用途に適していた。

20 (実施例 30)

発明 4 の方法によるポリエステルフィルムの親水化

ポリエステルフィルム 10 g を、100 ml のトルエンに 50℃で 10 分間浸漬した。見掛け上、表面が乾いた状態にした。質量増加は 2%程度であった。次に 30 分間のオゾン処理をした。さらにオゾン処理をしたフィルムを三画フラスコに入れ、メタノール 5 ml、水 100 ml、ポリビニルアルコール 0.5 g、過硫酸カリウム 0.1 g を加え、80℃で 2 時間処理した。処理後、60℃の水で十分に洗浄した。次に、容器に入れ、水 400 ml、硝酸二セリウムアンモニウム (IV) 100 mg、アクリル酸 5 ml を加えて、窒素雰囲気として、80℃で 2 時間放置した。処理フィルムは、60℃の洗剤液で 3 回洗浄した（濃度 0.

1 質量%、浴比 1 : 100)。乾燥後、水の接触角は 22° (未処理フィルムの水の接触角は 71°) となった。この親水性は耐久性があり、水をかけると、ほぼ完全に濡れた。本処理フィルムを接着剤でガラス製鏡に張り付けることによって、防曇効果が得られた。また、各種材料との接着剤による接着性は良好であった。

(実施例 31)

発明 4 によるポリエチレン／ポリエステル芯鞘型複合繊維の不織布の親水化と拭き取り清掃用布の用途：

ポリエチレン／ポリエステル芯鞘型複合繊維の不織布 2.4 g を、室温で、10 ml のトルエンに 2 分間浸漬した。遠心脱水器 (回転数 1000 / 分) にかけて、見掛け上、表面が乾いた状態にした。質量増加は 4 % 程度であった。次に、30 分間のオゾン処理をした。次に、オゾン処理した不織布を三角フラスコに入れ、メタノール 5 ml、水 100 ml、ポリビニルアルコール 0.5 g、過硫酸カリウム 0.1 g を加え、80℃で 2 時間処理した。処理後、60℃の水で十分に洗浄した。処理不織布の水を絞り (吸水率 300 % 程度に)、容器に入れ、水 400 ml、硝酸二セリウムアンモニウム (IV) 100 mg、アクリル酸 5 ml を加えて、窒素雰囲気として、80℃で 2 時間放置した。処理不織布は、処理後、60℃の洗剤液で 3 回洗浄した (濃度 0.1 質量%、浴比 1 : 500)。乾燥後、吸水率 (吸水性試験 1 による) は 2310 % であり、また未処理の同不織布は 350 % であった。また親水化処理による試料の重量増加は 4 % であった。発明 1 の方法よりもさらに、吸水率が高く、(発明 1 の方法で処理すると、吸水率 1400 % 程度)、かつ吸水速度および吸水性の耐久力に優れ、拭き取り清掃用のワイパー (雑巾の代替物) として最適であった。親水化処理不織布に吸水させて (吸水率 2000 % 程度)、10 枚重ねとして、清掃用モップにとりつけ、木製床の拭き取りに使用した。使用後、水で濯ぎ、10 回以上の繰返し使用が可能であった。

(実施例 32)

発明 1 によるポリプロピレン不織布 6 の親水化と使い捨て衛生用品の材料用途：

ポリプロピレン不織布 6 を 30 分間オゾン処理した。次に、オゾン処理したポリプロピレン不織布を容器に入れ、水 500 ml、過硫酸カリウム 300 mg、ポリビニルアルコール 5.0 g、メタノール 50 ml を加え、80℃で 2 時間処理した。処理後、水洗し、さらに 60℃の水で 3 回洗浄した（1 回に 2 L 使用）。

- 5 吸水性試験 1 による吸水率は 800～1100%であった。

次に、この吸水性ポリオレフィン不織布を内側布として、水分保持剤（吸水性高分子：パルプ、デンプンまたはポリアクリル酸改質物等）と、外部用未処理ポリプロピレン不織布を用いて、使い捨てオムツのモデルを製造した。即ち、最も下に、未処理の撥水性ポリプロピレン不織布を置き、その上に吸水性ポリマーを敷き、さらにその上に、本発明の吸水性ポリオレフィン不織布を置いた。上から水をかけると、水は迅速に吸水性ポリオレフィン不織布を透過して、水分保持剤に吸収された。このように、本発明による吸水性不織布は、使い捨てオムツや衛生・生理用品の素材として最適である。

（実施例 33）

- 15 歯列矯正用ポリプロピレン製ブラケットの接着性改良：

歯列矯正用ポリプロピレン製ブラケット 20 個（0.622 g）について、発明 4 の方法で、実施例 28 と同様の方法で処理した。処理物はセラミックス歯科材料との接着性が改良された。

- 20 産業上の利用可能性

以上に説明したとおり、本発明の高分子材料の改質方法により得られた各種高分子材料は優れた吸水性、接着剤による接着性を示した。また、本発明の方法で改質化されたポリオレフィン不織布に基づいて作成した電池用セパレータは、強度、保液率が高く、耐アルカリ性、耐酸性に優れるために、アルカリ電池および酸電池の用途として、さらに電池性能の低下のない電池用セパレータとして使用することができる。

また、ポリオレフィン製の濾過材の親水化により、水溶液の濾過用途が開発された。合成紙に吸水性を付与し、接着性も向上でき、印刷性能の改良が期待できる。炭素繊維を含む多くの高分子材料の接着剤による接着性が向上するため、複

合材料の強化繊維として有用な親水化処理物を与える。各種高分子成形物についても、親水性を改良でき、従来不可能であったポリオレフィン製の筆記具用部材について、水溶性インクの吸収性等を改良できる。

- また、ポリオレフィン、ポリエステルおよび複合繊維等に吸水性を付与できる
- 5 ため、それらの材料は、各種医療・衛生・化粧品用品、衣料用繊維製品に好適である。撥水性の高分子フィルムには親水性に変えることができ、その結果、フィルムと他の材料との接着性が向上する。吸水性フィルムをガラスに貼り付ければ、防曇効果が得られる。また、ゴーグル用の材料を直接、吸水性にして、防曇効果が得られる。歯列矯正用ポリプロピレン製ブラケットの接着性を改良して、歯科
- 10 材との接着性を向上させることができる。また、人工血管、人工臓器、人工関節、カテーテルや排液器具などの医療用器材の生体適合性を改善できる。その他、多くの素材の表面特性を改良して、さらに、別の機能性を付与することによって、用途の展開が可能となる。水性インクの親和性等を改良できる。各種医療・衛生・化粧品用品、衣料用繊維製品の性状や、歯列矯正用ポリプロピレン製ブラケットの
- 15 接着性、医療用材料の水濡れ性その他の物性を改善できる。

請求の範囲

1. 高分子材料を、(1) 活性化処理する工程および(2) 親水性高分子で処理する工程の順に処理することを特徴とする高分子材料の改質方法。
- 5 2. 高分子材料を、(1) 活性化処理する工程および(2) 親水性高分子で処理する工程および(3) 単量体のグラフト化工程の順に処理することを特徴とする高分子材料の改質方法。
3. 高分子材料を、(1) 溶剤処理工程、(2) 活性化処理する工程および(3) 親水性高分子で処理する工程の順に処理することを特徴とする高分子材料の改質方法。
- 10 4. 高分子材料を、(1) 溶剤処理工程、(2) 活性化処理する工程、(3) 親水性高分子で処理する工程および(4) 単量体のグラフト化工程の順に処理することを特徴とする高分子材料の改質方法。
5. 前記高分子材料が、オレフィン、オレフィン以外のビニル化合物、ビニリデン化合物およびその他の炭素—炭素二重結合を有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体の単独重合体または共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリベンゾエート、ポリベンズオキサゾール、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリ-p-フェニレンベンゾビスチアゾール、ポリアルキルパラオキシベンゾエート、ポリベンズイミダゾール、炭素材料、ポリフェノール、アセテート、再生セルロース、ピニロン、ポリクラール、カゼイン、羊毛、絹、または麻であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の高分子材料の改質方法。
- 15 6. 前記高分子材料が、繊維、織物、編物、不織布、板、棒、フィルム、シート、多孔性フィルムおよびシートならびに所定形状に成形した部材もしくは製品からなる群から選ばれる成形体または他の材料との複合材料であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の高分子材料の改質方法。
- 25 7. 前記活性化処理が、オゾン処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および高圧放電処理からなる群から選ばれる少なくとも1種の処理であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の高分子材料の改質方法。

8. 前記親水性高分子が、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリ α -ヒドロキシビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレングリコール、デンプン、グルコマンナン、フィブロイン、セリシン、寒天、ゼラチン、卵白タンパク質およびアルギン酸ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の高分子材料の改質方法。

9. 前記単量体のグラフト化工程において、単量体が炭素-炭素二重結合を有する化合物であることを特徴とする請求項2または4のいずれかに記載の高分子材料の改質方法。

10. 前記単量体がアクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、2-ブテン酸、エチレンスルホン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体またはこれらの群から選ばれる少なくとも1種の単量体と他のビニルモノマーとの混合物であることを特徴とする請求項9記載の高分子材料の改質方法。

11. 前記親水性高分子で処理する工程および前記単量体のグラフト化工程において、触媒または開始剤の存在下にこれらの工程を実施することを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の高分子材料の改質方法。

12. 前記単量体のグラフト化工程が、(1)触媒または開始剤の存在下または非存在下での加熱処理、(2)触媒または開始剤または光増感剤の存在下または非存在下での紫外線照射、のいずれか単独または複数の方法により実施することを特徴とする請求項2または4のいずれかに記載の高分子材料の改質方法。

13. 前記開始剤が、過氧化物、硝酸二セリウムアンモニウム(IV)、過硫酸塩、酸化還元系開始剤およびその他のラジカル重合開始剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項11または12記載の高分子材料の改質方法。

14. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料。
15. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を含む電池用セパレータ。
- 5 16. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を含む拭き取り清掃用材料。
17. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を含む濾過材。
18. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を含む吸水材料。
- 10 19. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を含む保水材料。
20. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を含む微生物培地用材料。
- 15 21. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を含む複合材料。
22. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を用いた筆記具用部材。
23. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた接着性が改良された高分子材料。
- 20 24. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を含む医療・衛生・化粧用品および器材。
25. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料からなる合成紙。
- 25 26. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を含む歯列矯正用ブラケット。
27. 請求項1から13のいずれかに記載の高分子材料の改質方法により得られた改質された高分子材料を含む衣料用繊維製品、ベッド・布団などの内部材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J7/04, 7/00, D06M14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J7/00-7/18, D06M13/00-15/72, B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-143884, A (UNITIKA Ltd.), 03 June, 1997 (03.06.97), Claims (Family: none)	1, 3, 5-7, 14, 16, 21, 23, 27
X	JP, 9-12752, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims (Family: none)	1, 5-8, 14, 21, 23
X	JP, 7-70929, A (Toray Industries, Inc.), 14 March, 1995 (14.03.95), Claims; Par. Nos. [0026], [0044] (Family: none)	1, 5-7, 14, 21, 23 , 27
X	JP, 4-136267, A (Teijin Limited), 11 May, 1992 (11.05.92), Claims (Family: none)	1, 5-7, 14, 21, 23 , 27
X	JP, 62-19207, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 January, 1987 (28.01.87), Claims (Family: none)	1, 5-8, 14, 17, 21 , 23, 24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 March, 2001 (19.03.01)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2001 (27.03.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09420

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-90783, A (Hitoshi KANAZAWA), 04 April, 1995 (04.04.95), Claims (Family: none)	1-27
A	JP, 4-153231, A (Toshihide HARADA), 26 May, 1992 (26.05.92), Claims (Family: none)	1-27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J7/04, 7/00, D06M14/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J7/00-7/18, D06M13/00-15/72, B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-143884, A (ユニチカ株式会社) 3. 6月. 1997 (03. 06. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 5-7, 14, 16, 21, 23, 27
X	JP, 9-12752, A (ダイセル化学工業株式会社) 14. 1月. 1997 (14. 01. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5-8, 14, 21, 23

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 03. 01

国際調査報告の発送日

27.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤英一

4J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-70929, A (東レ株式会社) 14. 3月. 1995 (14. 03. 95) 特許請求の範囲、【0026】及び【0044】 (ファミリーなし)	1, 5-7, 14, 21, 23, 27
X	J P, 4-136267, A (帝人株式会社) 11. 5月. 1992 (11. 05. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5-7, 14, 21, 23, 27
X	J P, 62-19207, A (三菱レイヨン株式会社) 28. 1 月. 1987 (28. 01. 87) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5-8, 14, 17, 21, 23, 24
A	J P, 7-90783, A (金澤等) 4. 4月. 1995 (04. 04. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-27
A	J P, 4-153231, A (原田俊秀) 26. 5月. 1992 (26. 05. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-27